






**Structured UV-crosslinked acrylic pressure-sensitive adhesive compositions**

**Patent number:** DE10008840  
**Publication date:** 2001-09-06  
**Inventor:** HUSEMANN MARC (DE); ZOELLNER STEPHAN (DE)  
**Applicant:** BEIERSDORF AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C08J3/24; C08L33/08; B32B7/12; B32B27/16; B32B27/36; C09J7/02  
- **europaean:** C08F20/12; C08J3/24F; C08J3/28; C09J7/02F2D  
**Application number:** DE20001008840 20000225  
**Priority number(s):** DE20001008840 20000225

**Also published as:**

 EP1127932 (A2)  
 US6512022 (B2)  
 US2001033988 (A1)  
 JP2001240683 (A)  
 EP1127932 (A3)

more >>

**Report a data error here**

Abstract not available for DE10008840

Abstract of corresponding document: **US2001033988**

Structured polyacrylates obtainable by crosslinking, induced by UV irradiation, of a polymer mixture comprising the following components: a) polyacrylate copolymers of the following monomers a1) acrylic acid and/or acrylic esters of the following formula  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2)$ , where  $\text{R}_1=\text{H}$  or  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}_2$  is an alkyl chain having 1-20 carbon atoms, at 70-99% by weight, based on component (a), a2) olefinically unsaturated monomers containing functional groups, at 0-15% by weight, based on component (a), a3) tert-butyl acrylate, at 1-15% by weight, based on component (a), and b) a photocationic initiator at 0.01-25% by weight, based on the overall polymer mixture, the structuring of the polyacrylates comprising the presence in the polyacrylates of regions of high crosslinking alongside regions of low crosslinking and/or noncrosslinked regions.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 100 08 840 A 1

21 Aktenzeichen: 100 08 840.6  
22 Anmeldetag: 25. 2. 2000  
43 Offenlegungstag: 6. 9. 2001

51 Int. Cl. 7:  
C 08 J 3/24  
C 08 L 33/08  
B 32 B 7/12  
B 32 B 27/16  
B 32 B 27/36  
C 09 J 7/02

DE 100 08 840 A 1

71 Anmelder:  
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

72 Erfinder:  
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Zöllner,  
Stephan, Dr., 22043 Hamburg, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

WO 92 15 651 A1  
WO 00 04 079 A1

WPIDS Abstract, Ref. 1974-42544V/23 zu  
JP 49014543 A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Strukturierte UV-vernetzte Acrylathafklebmassen

57 Strukturierte Polyacrylate, erhältlich durch mittels UV-  
Bestrahlung hervorgerufene Vernetzung einer Polymer-  
mischung aus den folgenden Komponenten:

a) Polyacrylatcopolymere aus den folgenden Monome-  
ren:

a1) Acrylsäure und/oder Acrylsäureester der folgenden  
Formel:



wobei  $\text{R}^1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}^2$  eine Alkylkette mit 1-20  
C-Atomen ist,

zu 70-99 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a),

a2) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen  
Gruppen,

zu 0-15 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a),

a3) tert.-Butylacrylat und

zu 1-15 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a), und

b) einem Photokationenerzeuger,

zu 0,01-25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Polymermi-  
schung,

wobei die Strukturierung der Polyacrylate darin besteht,  
daß in den Polyacrylaten Bereiche hoher Vernetzung ne-  
ben Bereichen geringer Vernetzung und/oder unvernetz-  
ten Bereichen vorliegen.

DE 100 08 840 A 1

Die Erfindung betrifft durch selektive UV-Bestrahlung vernetzte strukturierte Polyacrylate, deren Verwendung sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Im Bereich der Haftklebmassen besteht aufgrund technologischer Weiterentwicklungen im Beschichtungsverfahren ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit Lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung, da die Umweltauflagen immer größer werden und die Preise für Lösungsmittel weiter steigen. Daher sollten Lösungsmittel so weit wie möglich aus dem Fertigungsprozeß für Haftklebmassen eliminiert werden. Durch die damit verbundene Einführung der Hotmelt-Technologie werden immer höhere Anforderungen an die Klebmassen gestellt. Insbesondere Acrylathafklebmassen werden sehr intensiv auf Verbesserungen hin untersucht. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind. Neben diesen Vorteilen müssen diese Acrylathafklebmassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich der Scherfestigkeit und der Klebkraft gerecht werden. Dieses Anforderungsprofil wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht. Diese sehr schnerfesten und polaren Haftklebmassen besitzen aber den Nachteil, daß sie für den Hotmelt-Extrusionsprozeß nicht gut geeignet sind, da hohe Anwendungstemperaturen erforderlich sind und da außerdem durch Scherung im Extruder das Molekulargewicht des Polymers abgebaut wird. Durch diese Schädigung wird das klebtechnische Niveau deutlich herabgesetzt. Die Klebkraft und die Anfaßklebrigkeit (Tack) sind in der Regel gering, da die Glasübergangstemperatur durch die polaren Anteile in den Klebmassen relativ hoch liegt. Besonders die Scherfestigkeiten der Hotmelt-beschichteten Acrylathafklebmassen fallen – im Vergleich zur ursprünglichen mit Lösungsmittel beschichteten Haftklebmasse – deutlich ab. Daher werden zur Zeit unterschiedliche Konzepte zur Verringerung der Fließviskosität und damit der leichteren Extrusionsbeschichtung dieser Haftklebmassen untersucht.

In der Technik werden verschiedene Konzepte verfolgt, um dieses Ziel zu erreichen. Eine Möglichkeit dazu ist die sehr effiziente Vernetzung einer niedrigviskosen und unpolaren Acrylatklebmasse erst auf dem Träger. Acrylate mit elektronenrückenden Gruppen werden copolymerisiert und stabilisieren während der UV- oder ESH-Vernetzung (ESH: Elektronenstrahlhärtung) entstehende Radikale. Beispiele hierfür sind tertiäre Amine enthaltende Monomere [WO 96/35725], tertiäres Butylacrylamid als Monomer [US 5,194,455] und die in der EP 0 343 467 B1 zitierten eingesetzten Tetrahydrofurylacrylate. Ein weiteres Konzept der effizienten Vernetzung ist die Copolymerisation von UV-Photoinitiatoren in die Polyacrylatkette. So wurde z. B. Benzoinacrylat als Comonomer eingesetzt und die Vernetzung auf dem Träger mit UV-Licht durchgeführt [DE 27 43 979 A1]. In der US 5,073,611 wurden dagegen Benzophenon und Acetophen als copolymerisierbare Monomere verwendet.

Eine vollkommen neue Methode kommt aus der Chipherstellung. Durch Zusatz eines Photokationeninitiators und UV-Lichtbestrahlung werden Polymere mit Ester-Funktionen entschützt und freie Carbonsäuren oder Hydroxyfunktionen generiert. Diese Methode wurde in der US 4,491,628 beschrieben. Neuere Entwicklungen beschäftigen sich mit der Veränderung der UV-Licht-Wellenlänge auf 193 nm [US 5,910,392] und mit der Verbesserung der Auflösung [US 5,861,231; US 4,968,581; US 4,883,740; US 4,810,613; US 4,491,628].

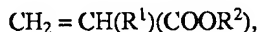
Aufgabe der Erfindung ist es, ein Polyacrylat zur Verfügung zu stellen, dessen Zwischenprodukte während der Herstellung sich durch eine niedrige Viskosität und damit eine gute Verarbeitbarkeit im Hotmelt-Prozeß auszeichnet, und welches erst nach der Verarbeitung, z. B. in einem Hotmelt-Prozeß, in eine hochscherfeste Masse überführt wird. Durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter während der Umwandlungsreaktion sollen sich dabei die physikalischen Eigenschaften des Polymers einstellen lassen. Die die Umwandlung verursachende Reaktion soll durchgeführt werden können, wenn die Polymermasse bereits in ihrer endgültigen Form, z. B. aufgetragen als Klebmasse auf einem Träger, vorliegt.

Durch die Einführung von Oberflächenstrukturen in die Acrylathafklebmassen (Einführung von polaren neben unpolaren Bereichen) während der UV-Bestrahlung sollen die klebtechnischen Eigenschaften der Acrylathafklebmassen zusätzlich verbessert werden, insbesondere sollen die Klebkraft und der Tack in bezug auf die einheitlichen Polyacrylatmischungen verbessert werden. Ziel der Erfindung ist daher die Erzeugung von Hartsegmenten durch die UV-initiierte Entschützungsreaktion von tert.-Butylacrylat zur freien Carbonsäure durch selektive UV-Bestrahlung durch eine Maske.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Polyacrylat gemäß dem Hauptanspruch. Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sowie ein Verfahren zur Herstellung des Polyacrylates sowie dessen Verwendung.

Demgemäß beinhaltet die Erfindung strukturierte Polyacrylate, die durch UV-Bestrahlung hervorgerufene Vernetzung eines Polymergemisches aus den folgenden Komponenten

- a) Polyacrylatcopolymere aus den folgenden Monomeren
  - a1) Acrylsäure und/oder Acrylsäureester der folgenden Formel



wobei  $\text{R}^1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}^2$  eine Alkylkette mit 1–20 C-Atomen ist, zu 70–99 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a),

a2) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, zu 0–15 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a),

a3) tert.-Butylacrylat, und zu 1–15 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a), und

- b) einem Photokationenenerzeuger
- zu 0.01–25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Polymermischung,

hergestellt werden können, wobei die Strukturierung der Polyacrylate darin besteht, daß in den Polyacrylaten Bereiche hoher Vernetzung neben Bereichen geringer Vernetzung und/oder unvernetzten Bereichen vorliegen.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn Komponente (a1) zu 85–89 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a), und/oder Kom-

ponente (a2) zu 4–6 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a), und/oder Komponente (a3) zu 7–9 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a), vorliegen.

Sehr vorteilhaft ist es, eine Polymermischung einzusetzen, der bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Polymermischung, eines

c) bi- oder multifunktionellen Vernetzers zugesetzt wird.

Als Vernetzer lassen sich hier alle bi- oder multifunktionellen Verbindungen einsetzen, deren funktionelle Gruppen mit den Polyacrylaten eine Verknüpfungsreaktion eingehen können, insbesondere Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsreaktionen. Bevorzugt werden diese Reaktionen an einer Carboxylgruppe angreifen. Als Vernetzer sind insbesondere Epoxide oder Isocyanate mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, aber auch alle anderen mit Carboxylgruppen reagierenden Verbindungen geeignet. Eingesetzt werden können hierfür auch Metall-Chelat-Verbindungen.

Ein Verfahren zur Herstellung von strukturierten Polyacrylaten durch strukturierte Vernetzung von Polyacrylatmischungen zeichnet sich dadurch aus, daß die Basispolymermischung durch derart mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, daß nur bestimmte Bereiche der Polymermischung der UV-Strahlung ausgesetzt sind.

Das Verfahren zur Herstellung läßt sich im Besonderen derart durchführen, daß die Basispolymermischung durch eine Lochmaske derart mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird, daß nur bestimmte Bereiche der Polymermischung der UV-Strahlung ausgesetzt sind.

Alternativ läßt sich die Strukturierung des zu härtenden Polymergemisches dadurch erzielen, daß statt der Lochmaske eine Folie, welche in der Fläche Bereiche unterschiedlicher UV-Licht-Durchlässigkeit aufweist, verwendet wird, so daß bestimmte Bereiche der Polymermischung unterschiedlichen Intensitäten der UV-Strahlung ausgesetzt sind.

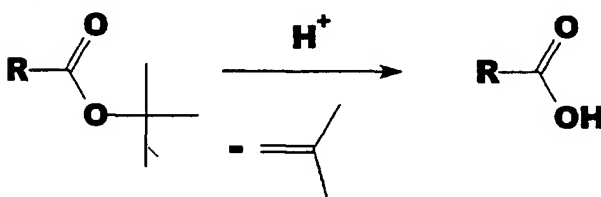
Inhalt der Erfindung ist weiterhin die Verwendung des Polyacrylates als Haftklebmasse, insbesondere die Verwendung als Haftklebmasse für ein Klebeband, wobei die Acrylhaftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einer Trägerfolie vorliegt.

Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Gewebe und Gewebefolien sowie gegebenenfalls Trennpapier verwenden. Diese Aufzählung soll nicht abschließend sein.

Die dargestellte Erfindung ermöglicht es in hervorragender Weise, die gestellten Aufgaben zu lösen. Es wird ein Polymergemisch vorgestellt, welches während der Verarbeitung niedrigviskos vorliegt und in welchem durch Umwandlung von nichtpolaren in polare Gruppen die Scherfestigkeit erhöht werden kann, nachdem es beispielsweise auf einen Träger aufgebracht wurde. Die Fließviskosität der Ausgangspolyacrylate ist sehr niedrig und eignet sich daher sehr gut zum Beispiel für den Hotmelt-Prozeß. Durch selektive Umwandlung der Gruppen lassen sich polare neben nichtpolaren Segmenten erzeugen, was zu einer Verbesserung der Klebeeigenschaften des Produktes führt.

Die Grundlagen der Erfindung werden im folgenden dargestellt. Die Ausgangspolymere lassen sich durch eine freie radikalische Polymerisation herstellen, ihr Molekulargewicht liegt in der Größenordnung von 1.000.000. Für die Ausgangspolymermischung kann jedes Polymer eingesetzt werden, welches Klebeeigenschaften nach dem Handbook of Pressure-sensitive Adhesives, S. 172, §1, 1989 aufweist. Als wesentliche Komponente für die später ablaufende Entschützungsreaktion müssen Polymere zugegen sein, die mit tert.-Butylacrylat als Comonomer hergestellt wurden, da die Überführung der unpolaren in polare Gruppen auf der Ersetzung der tert.-Butylgruppe durch Protonen basiert.

Die chemische Reaktion, die die Umwandlung von unpolaren in polare Haftklebmassen auf dem Träger zur Folge hat, ist eine Entschützung des tert.-Butylacrylates zur freien Carbonsäure in Anwesenheit von Protonen und bereits seit langem bekannt [Locv, Chem. Ind. (London) 193 (1964)].



Diese Reaktion wird in der Photoresist-Technik (Photoresists: lichtempfindliche, filmbildende Materialien (Photo-lacke), deren Löslichkeitsverhalten sich durch Belichtung oder Bestrahlung ändert; bei negativ arbeitenden Photoresists geschieht dies durch Vernetzung oder Photopolymerisation) zur Entschützung von tert.-Butyl-Gruppen eingesetzt. Dort wird die Säure durch die UV-Bestrahlung eines beigemischten Photokationeninitiators hergestellt.

Im Rahmen dieser Erfindung wurde diese Technik auf Haftklebmassen übertragen.

Kationische Photoinitiatoren sind typischerweise Aryldiazoniumsalze ("Oniumsalze"), die sich allgemein durch die Formel  $\text{Ar-N}=\text{N}^+ \text{LX}^-$  darstellen lassen, wobei  $\text{LX}^-$  ein Addukt einer Lewisäure L und einer Lewisbase  $\text{X}^-$  ist. Besonders vorteilhaft sind  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$  für  $\text{LX}^-$ . Unter UV-Strahlungseinfluß kommt es zu einer schnellen Molekülsplattung in das Arylhalogenid ( $\text{ArX}$ ), Stickstoff sowie die entsprechende Lewisäure.

Auch Diaryliodoniumsalze  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}^+ \text{LX}^-$  und Triarylsulfoniumsalze  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^+ \text{LX}^-$  sind für die Anwendung als kationische Photoinitiatoren bekannt; diese bilden in Gegenwart von Protonendonatoren starke (Brönstedt-)Säuren, welche ebenfalls für die Initiierung von kationischen Polymerisationen gut geeignet sind.

Sulfoniumsalze als Kationen-Photoinitiatoren liegen beispielsweise auch in Form der Verbindungen  $\text{H}_5\text{C}_6\text{-CO-CH}_2\text{-S}^+ \text{LX}^-$  oder  $\text{H}_5\text{C}_6\text{-CO-CH}_2\text{-Pyr}^+ \text{LX}^-$ , wobei Pyr ein stickstoffhaltiges heteroaromatisches System (z. B. Pyridin, Pyrimidin) darstellt, vor.

Für die dargestellte Vernetzungsreaktion werden die dem Fachmann geläufigen Photokationeninitiatoren, vorzugsweise einer derjenigen Initiatoren aus der im vorstehenden Abschnitt dargestellten Gruppe, verwendet.

Durch die Verwendung einer Photomaske kann an den UV-bestrahlten Stellen gezielt tert.-Butylacrylat zur freien Carbonsäure umgesetzt werden. In Fig. 1 ist das Prinzip der selektiven Bestrahlung anhand einer Skizze veranschaulicht.

In der Figur wird die Bestrahlung der Acrylatmasse (2) durch eine Lochmaske (1) dargestellt, wobei sich die Acrylatmasse (2) auf dem Träger (3) befindet. Der Acrylatmasse (1) ist gemäß dem Hauptanspruch ein Photokationeninitiator beigemischt, der durch UV-Licht (4) und bei hohen Temperaturen ( $\Delta T$ ) eine teilweise Überführung von unpolaren Säurederivatgruppen (z. B. Estergruppen) des Polymers (2) in polare Acrylsäuregruppen initiiert. Die ultravioletten Strahlen (4) können die Maske (1) nur im Bereich der Löcher (11) durchdringen, so daß sich nach der Bestrahlung die im unteren Teil der Abbildung dargestellte Situation ergibt: Die Haftklebmasse (2) weist aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den polaren Säuregruppen harte Segmente hoher Vernetzung (21) neben unvernetzten Segmenten (22) (unpolare Bereiche) auf.

Die Polymerketten an den Rändern der harten Bereiche reichen in die weichen Bereiche hinein, die harten und in sich hochviskosen Bereiche sind somit mit den weichen Bereichen verknüpft und behindern diese daher in ihrer Beweglichkeit, so daß die strukturelle Festigkeit der Klebmasse erhöht wird. Diese harten Segmente erhöhen zudem die Kohäsion der Haftklebmasse. Dagegen bewirken die weichen Segmente ein leichteres Auffließen der Klebmasse auf dem Substrat und erhöhen somit die Klebkraft und die Haftklebrigkeit (Tack). Einen großen Einfluß auf die klebtechnischen Eigenschaften hat der prozentuale Anteil der bestrahlten Fläche sowie die Größe der erzeugten Segmente.

Je nach Anteil tert.-Butylacrylat im Polymer wird durch die UV-Bestrahlung eine entsprechende Menge Polyacrylsäure generiert, die die Glasübergangstemperatur  $T_G$  an den bestrahlten Stellen ansteigen läßt. Die  $T_G$  steigt stark an, was sich in der oben erwähnten Härte der entsprechenden Segmente zeigt. Diese harten Segmente erhöhen die Scherfestigkeit der Klebmasse.

Ein weiterer Effekt der UV-aktivierten Entschüttungsreaktion ist das Freisetzen von Isobuten-Gas. Durch diese Reaktion verringert sich das Molekulargewicht der vernetzten Bereiche (21) der Haftklebmasse (2) und man beobachtet eine Volumenkontraktion (211). Die Schichtdicke der Acrylathaftklebmasse (2) wird an den bestrahlten Stellen (21) geringer; dadurch verändern sich die Oberflächentopographie der Haftklebmasse (2) und somit auch die klebtechnischen Eigenschaften. Die kontrahierten Bereiche (211) weisen eine mit Saugnäpfen vergleichbare Eigenschaft auf, so daß die Klebkraft der Acrylathaftklebmasse (2) aufgrund dieses "Saugnapf"-Effektes verbessert wird.

Die weichen Segmente (22) bewirken ein leichteres Auffließen der Klebmasse auf dem Substrat und erhöhen somit ebenfalls die Klebkraft und die Haftklebrigkeit (Tack). Einen großen Einfluß auf die klebtechnischen Eigenschaften hat der prozentuale Anteil der bestrahlten Fläche sowie die Größe der erzeugten Segmente.

### Beispiele

Die folgenden beispielhaften Experimente sollen den Inhalt der Erfindung näher erläutern, ohne durch die Wahl der Beispiele die Erfindung unnötig einschränken zu wollen.

### Testmethoden

Zur Charakterisierung der Polyacrylatmassen und deren vernetzter Produkte dienen die im folgenden dargestellten Testmethoden:

#### Scherfestigkeit (Test A1, A2, A3)

Ein 13 mm breiter Streifen des Klebbandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm × 13 mm (Länge × Breite). Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

Test A1: Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Test A2: Bei 70°C wurde ein 0,5 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Test A3: Bei 80°C wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

#### Dynamisch-Mechanische Analyse, DMA (Test B)

Die Messungen wurden mit dem Gerät Dynamic Stress Rheometer von Rheometrics durchgeführt. Bei 25°C wurde der mechanische Verlustfaktor  $\tan \delta$  in Abhängigkeit der Frequenz in einem Intervall von 0,1 bis 100 rad/s verfolgt. Es wurde mit paralleler Plattenanordnung gemessen.

#### IR-Spektroskopie (Test C)

Die Messungen wurden an einem Bruker IFS 45 durchgeführt. Der Anteil der entstehenden Acrylsäure wurde mittels einer Kalibrierkurve quantifiziert.

#### Rolling-Ball (Test D)

Ein 25 mm breiter Klebestreifen wird mit der zu prüfenden Klebmasseseite auf eine Meßschiene gelegt. Durch Lösen der Sperrvorrichtung rollt eine V2A-Meßkugel mit 11 mm Durchmesser die Rampe hinunter und auf einer waagerech-

ten, mit der Klebmasse beschichteten Massefläche entlang.

Die durchlaufende Distanz auf der Klebstoffschicht in mm dient als Maß für den Tack.

#### 180° Klebkrafttest (Test E)

Ein 20 mm breiter Streifen einer auf Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylat-Haftklebmasse wurde auf zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gereinigten Stahlplatten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2-kg-Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180°-Winkel vom Substrat abgezogen und die hierzu benötigte Kraft gemessen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

#### Masken

Folgende Siebmasken wurden eingesetzt:

Maske	Durchlaß	Maschenweite [µm]
A	33 %	60
B	50 %	60
C	60 %	60

#### Untersuchte Proben

Die für die Experimente verwendeten Proben wurden wie folgt hergestellt:

Die Polymere wurden konventionell über eine freie radikalische Polymerisation hergestellt; das mittlere Molekulargewicht lag bei etwa 1.000.000. Als zweite Komponente wurde ein UV-Kationenerzeuger beigemischt. Verwendet wurden für photochemisch initiierte Polymerisationen dem Fachmann bekannte Photoinitiatoren.

#### Beispiel 1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 36 g tert.-Butylacrylat, 40 g Methylacrylat, 324 g 2-Ethylhexylacrylat und 266 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) befüllt. Nachdem 45 Minuten lang Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58°C geheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol-Gemisch verdünnt. Nach 36 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polymer auf PET-Folie bzw. Trennpapier mit 50 g/m<sup>2</sup> aufgetragen, mit Elektronenstrahlen gehärtet und anschließend klebetechnisch mit Test A, B und D geprüft.

#### Beispiel 1c

Es wurde analog Beispiel 3c vorgegangen. 400 g der Klebmasse 1 (50%ige Lösung) wurden mit 17,8 g Triarylsulfoniumhexafluorophosphat (Cyracure UVI-6990® [UNION CARBIDE]; 50%ige Lösung) gemischt und homogenisiert.

#### Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 20 g tert.-Butylacrylat, 80 g Methylacrylat und 300 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die Lösungsmittelmengen wurden beibehalten.

#### Beispiel 2c

Es wurde analog Beispiel 3c vorgegangen. 400 g der Klebmasse 2 (50%ige Lösung) wurden mit 9,90 g Triarylsulfoniumhexafluorophosphat (Cyracure UVI-6990® [UNION CARBIDE]; 50%ige Lösung) gemischt und homogenisiert.

#### Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 40 g tert.-Butylacrylat und 360 g n-Butylacrylat eingesetzt. Die Lösungsmittelmengen wurden beibehalten.

#### Beispiel 3a

400 g der Klebmasse 3 (50%ige Lösung) wurden mit 6,60 g (5 Molprozent) Triarylsulfoniumhexafluorophosphat

(Cyracure UVI-6990® [UNION CARBIDE]; 50%ige Lösung) gemischt. Nach der Homogenisierung wurde die Klebmassen auf Trennpapier ausgestrichen, 30 Sekunden mit UV-Licht bestrahlt und 10 Minuten bei 120°C temperiert. Zur UV-Bestrahlung wurde der Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]) eingesetzt. Der Anteil Polyacrylsäure wurde mit Test C ermittelt.

5

## Beispiel 3b

Es wurde analog Beispiel 3a vorgegangen. Es wurden 400 g der Klebmasse 3 (50%ige Lösung) mit 12,2 g (10 Molprozent) Triarylsulfoniumhexafluorophosphat (Cyracure UVI-6990® [UNION CARBIDE]; 50%ige Lösung) gemischt.

10

## Beispiel 3c

Es wurde analog Beispiel 3a vorgegangen. Es wurden 400 g der Klebmasse 3 (50%ige Lösung) mit 19,8 g (15 Molprozent) Triarylsulfoniumhexafluorophosphat (Cyracure UVI-6990® [UNION CARBIDE]; 50%ige Lösung) gemischt.

15

## Beispiel 3d

Es wurde analog Beispiel 3a vorgegangen. Es wurden 400 g der Klebmasse 3 (50%ige Lösung) mit 24,4 g (20 Molprozent) Triarylsulfoniumhexafluorophosphat (Cyracure UVI-6990® [UNION CARBIDE]; 50%ige Lösung) gemischt.

20

## Beispiel 3e

Es wurde analog Beispiel 3c vorgegangen. Die UV-Belichtungszeit betrug 6 Sekunden.

25

## Beispiel 3f

Es wurde analog Beispiel 3c vorgegangen. Die UV-Belichtungszeit betrug 18 Sekunden.

30

## Beispiel 3g

Es wurde analog Beispiel 3c vorgegangen. Die UV-Belichtungszeit betrug 45 Sekunden.

## Beispiel 3h

35

Es wurde analog Beispiel 3c vorgegangen. Die UV-Belichtungszeit betrug 60 Sekunden.

## Beispiel 3i

Es wurde analog Beispiel 3c vorgegangen. Die UV-Belichtungszeit betrug 90 Sekunden.

40

## Beispiel 3j

Es wurde analog Beispiel 3c vorgegangen. Das Polyacrylat wurde für 30 Minuten getempert.

45

## Beispiel 3k

Es wurde analog Beispiel 3c vorgegangen. Das Polyacrylat wurde für 60 Minuten getempert.

## Beispiel 4

50

Es wurde zunächst analog Beispiel 1 vorgegangen. Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 36 g tert.-Butylacrylat, 40 g Methylacrylat, 324 g 2-Ethylhexylacrylat, und 266 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleitung von Stickstoffgas wurde der Reaktor unter Rühren auf 58°C hochgeheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol Gemisch verdünnt. Nach 36 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polymer mit 0,5% Methylrot oder Methylenblau und 10,6 g (8 Molprozent) Triarylsulfoniumhexafluorophosphat (Cyracure UVI-6990® [UNION CARBIDE]; 50%ige Lösung) gemischt und auf PET-Folie mit 50 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Die Haftklebmasse wurde mit silikonisierter PET-Folie (10 µm Dicke) abgedeckt, eine Maske aufgelegt und mit UV-Licht einer Wellenlänge von 308 nm bestrahlt.

60

## Beispiel 5

65

Es wurde analog Beispiel 4 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 20 g tert.-Butylacrylat, 80 g Methylacrylat und 300 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die Lösungsmittelmengen wurden beibehalten. Es wurde nur Methylrot als Farb-indikator verwendet.

## Beispiel 6

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g tert.-Butylacrylat, 24 g Methylacrylat, 348 g 2-Ethylhexylacrylat, 8 g Acrylsäure und 266 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleitung von Stickstoffgas wurde der Reaktor unter Rühren auf 58°C hochgeheizt und 0,4 g AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 4 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol Gemisch verdünnt. Nach 36 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Polymer auf PET-Folie mit 50 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Die Klebmasse wurde mit 30 kGy Elektronenstrahlung gehärtet und dann nach Test A, B und D ausgetestet.

## Beispiel 6A

200 g der Klebmasse 6 (50%ige Lösung) wurden mit 6,6 g (20% Molprozent) Triarylsulfoniumhexafluorophosphat (Cyracure UVI-6990® [UNION CARBIDE]; 50%ige Lösung) gemischt. Nach der Homogenisierung wurde die Klebmasse auf PET-Folie mit einem üblichen Haftvermittler ausgestrichen, bei 35°C getrocknet, mit silikonisierter PET-Folie und der Maske A abgedeckt. Die Klebmasse wurde dann durch die Maske mit UV-Licht der Wellenlänge 308 nm (Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION])) bestrahlt, 10 Minuten bei 120°C temperiert, die Maske und die silikonisierte Folie entfernt, und mit 30 kGy Elektronenstrahlung gehärtet. Anschließend wurde die von oben bestrahlte Seite klebtechnisch mit den Tests A, B und D ausgetestet.

## Beispiel 6B

Es wurde analog Beispiel 6A vorgegangen. Zur UV-Bestrahlung wurde die Maske B verwendet.

## Beispiel 6C

Es wurde analog Beispiel 6A vorgegangen. Zur UV-Bestrahlung wurde die Maske C verwendet.

## Beispiel 6C''

Es wurde analog Beispiel 6C vorgegangen. Die Haftklebmasse wurde mit 18 kGy Elektronenstrahlung gehärtet.

## Beispiel 7

Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen. Als Comonomere wurden 40 g tert.-Butylacrylat, 24 g Methylacrylat, 328 g 2-Ethylhexylacrylat, 8 g Acrylsäure eingesetzt.

## Beispiel 7C

Es wurde analog Beispiel 6A vorgegangen. Zur Abmischung wurde die Klebmasse 7 eingesetzt und zur Bestrahlung die Maske C.

## Beispiel 7C''

Es wurde analog Beispiel 7C vorgegangen. Die Haftklebmasse wurde mit 18 kGy Elektronenstrahlung gehärtet.

## Beispiel 8

Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen. Als Comonomere wurden 60 g tert.-Butylacrylat, 24 g Methylacrylat, 308 g 2-Ethylhexylacrylat, 8 g Acrylsäure eingesetzt.

## Beispiel 8C

Es wurde analog Beispiel 6A vorgegangen. Zur Abmischung wurde die Klebmasse 8 eingesetzt und zur Bestrahlung die Maske C.

## Beispiel 8C''

Es wurde analog Beispiel 8C vorgegangen. Die Haftklebmasse wurde mit 18 kGy Elektronenstrahlung gehärtet.

## Resultate

Ein Träger wurde mit der Acrylathafklebmasse beschichtet und diese mit UV-Strahlung in verschiedenen Dosen direkt oder durch verschiedene Masken bestrahlt. Bei 120°C oder 140°C wurde die Entschützungsreaktion durchgeführt. Durch die Wahl der Temperatur und der Energiedosis läßt sich der Umsatz steuern. Der Effekt der segmentierten Bestrahlung und Säurebildung wurde durch in der Farbe umschlagende pH-Indikatoren angezeigt. Die klebtechnischen Ausprüfungen zeigten eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften hinsichtlich der Scherfestigkeit. Die UV-behandelte Kle-



bemasse zeigte eine deutlich höhere Fließviskosität und eine höhere Glas-temperatur  $T_G$  als die unbehandelte Basismasse, die segmentierten Acrylathafklebmassen zudem eine deutliche Verbesserung der klebetechnischen Eigenschaften hinsichtlich der Klebkraft und des Tacks.

Die zur Charakterisierung durchgeführten Polymerisationen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiel	t-BuA [%]	2-EHA [%]	MA [%]	n-BuA [%]
1	9	81	10	0
2	5	75	20	0
3	10	0	0	90

t-BuA = tert.-Butylacrylat

MA = Methylacrylat

2-EHA = 2-Ethylhexylacrylat

n-BuA = n-Butylacrylat

Das erreichte Molekulargewicht lag bei den Beispielen 1–3 bei etwa 1.000.000. Da diese Polyacrylatklebmassen als Referenz dienen sollen, wurden die Beispiele 1–3 klebtechnisch geprüft, insbesondere im Hinblick auf die Scherfestigkeit (s. Tabelle 3). Da Polyacrylatmassen ohne Vernetzung nicht sehr kohäsiv sind, wurde zuvor durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen verschiedener Intensitäten vernetzt. Des weiteren wurden diese Polymermassen durch Dynamisch-Mechanische Analyse untersucht, um die Fließviskositäten miteinander vergleichen zu können.

Um die unpolaren in polare Massen zu überführen, wurden die Beispiele 1–3 mit UV-Kationenerzeugern vermischt. Zur Überprüfung des Konzeptes wurde Beispiel 3 mit verschiedenen Gewichtsmengen Triarylsulfoniumhexafluorophosphat (Cyracure UVI-6990® [UNION CARBIDE]) vermengt, auf einen PET-Folienträger aufgetragen und verschiedenen Dosen an UV-Strahlung ausgesetzt.

Als UV-Quelle diente ein Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION])

Tabelle 2

Beispiel 3	UV-Photoinitiator [Mol-%]	Belichtungsdauer [sec]	Trocknungsdauer [min] bei 120°C	Umsatz [%] (Nachweis: IR)
3a	5	30	10	76
3b	10	30	10	93
3c	15	30	10	98
3d	20	30	10	98
3e	15	6	10	32
3f	15	18	10	46
3g	15	45	10	98
3h	15	60	10	98
3i	15	90	10	98
3j	15	30	30	98
3k	15	30	60	98

Variiert wurden die Menge an Photoinitiator, die Belichtungs- und die Trocknungszeit. Der Umsatz wurde mittels IR-Spektroskopie (Test C) bestimmt. Durch diese Untersuchung wurden die optimalen Reaktionsbedingungen für die tert.-Butylacrylat-Entschützung in Acrylathafklebmassen ermittelt. Mit 15 Mol-% Photoinitiator Triarylsulfoniumhexafluorophosphat (Cyracure UVI-6990® [UNION CARBIDE]) bei einer Belichtungszeit von 30 Sekunden und 10minütigem Temperieren bei 120°C erreichte man einen Umsatz von 98%, bezogen auf die Menge tertiären Butylacrylats im Basispolymerisat. Die Umsätze wurden durch IR-Spektroskopie bestimmt. Durch NMR-spektroskopische Messungen konnten diese Resultate bestätigt werden.

Nach der Ermittlung der Reaktionsparameter wurden die Klebmassen 1–3 mit 15 Mol-% Photoinitiator Triarylsulfoniumhexafluorophosphat (Cyracure UVI-6990® [UNION CARBIDE]) abgemischt, auf einen Trennpapier-Träger aufgetragen, 30 Sekunden belichtet und 10 Minuten bei 120°C temperiert. Anschließend wurden die Polymermassen mit

Elektronenstrahlung einer Dosis von 100 kGy vernetzt, um die Kohäsion der Klebmassen zu erhöhen. Zur Referenz wurden die Basismassen 1–3 ebenfalls auf demselben Trennpapier aufgetragen und mit Elektronenstrahlung einer Dosis von 100 kGy vernetzt. Um den Effekt der UV-Behandlung zu untersuchen, wurden die Haftklebmassen klebtechnisch geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 3

Beispiel	SSZ 10 N, RT [min] (Test A1)	SSZ 5 N, 70°C [min] (Test A2)
1	90	15
2	64	23
3	88	26
1c	10000	745
2c	8732	537
3c	10000	1102

Die Umwandlung der unpolaren Massen 1–3 in die UV-behandelten und somit deutlich polareren Acrylatmassen 1c–3c zeigte einen deutlichen Effekt auf die klebtechnischen Eigenschaften. Durch die Erhöhung des Polyacrylsäureanteils von 0 auf 5–10% stieg die Kohäsion der Acrylathafklebmassen deutlich an. Die Scherfestigkeit der UV-behandelten Klebebänder stieg bei einem Belastungsgewicht von 1 kg von unter 100 Minuten auf 8.732 (2c) oder 10.000 Minuten (1c, 3c). Dies läßt sich durch die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen der Carbonsäuregruppen erklären. Weiterhin steigt durch die Umwandlung in die polarere Acrylathafklebmasse die Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) an. Dieser Effekt beeinflusste ebenfalls beide Scherteste. Nach der UV-Behandlung stiegen auch die Wärmescherstandzeiten deutlich an. Die erzielten Werte liegen auf dem Niveau einer sehr schერfesten und kohäsiven Haftklebmasse. Ein weiterer positiver Effekt dieses Prozesses ist die leichte in-situ-Vernetzung. Nach der UV-Behandlung wird für die entschützte Klebmasse ein Gelwert (Gewichtsanteil des Polymers, der in Toluol nicht löslich ist) von 12% gemessen. Die generierten Carbonsäuregruppen reagieren somit unter UV-Licht und bei Temperierung auf dem Träger miteinander und führen somit zu einer Vorvernetzung. Für die anschließende Elektronenstrahl-Vernetzung wird im Regelfall eine geringere Elektronenstrahl-Dosis benötigt, was wiederum Trägerschädigungen vermeidet.

Um die Hotmeltfähigkeit dieses Prozesses nachzuweisen, wurden DMA-Messungen vom Ausgangspolymerisat und vom Endprodukt vor der Elektronenstrahlhärtung durchgeführt. Die Dynamisch-Mechanische Analyse bietet die Möglichkeit, Veränderungen in der Glasübergangstemperatur und in der Fließviskosität zu bestimmen. Es wurden die Massen 1 und 1c durch DMA untersucht und miteinander verglichen (Test B). Die Ergebnisse der Messung zeigt Fig. 2.

Die Klebmassen 1 und 1c sind unvernetzt und unterscheiden sich in ihrer dynamischen  $T_G$ . Die Glasübergangstemperatur von 1 liegt bei  $-28^\circ\text{C}$ , während nach der UV Behandlung und Temperierung (1c) die  $T_G$  auf  $-5^\circ\text{C}$  ansteigt. Hierin zeigt sich wiederum der Einfluß der durch UV-Strahlen entstehenden Polyacrylsäure.

Unter Berücksichtigung eines Molekulargewichtes von 1.000.000 und des Einsatzes relativ unpolarer Comonomerer zeigt sich eine sehr gute Extrudierbarkeit für das Ausgangspolymerisat. Durch die geringere Glasübergangstemperatur läßt sich diese Masse im Aufkonzentrationsextruder bei relativ niedrigen Temperaturen und hohem Durchsatz verarbeiten. Durch die niedrigeren Temperaturen wird das Polyacrylat kaum geschädigt, und das mittlere Molekulargewicht bleibt erhalten. Zudem wird eine bei hohen Temperaturen eintretende Vergelung vermieden. Dagegen ist die auf dem Träger generierte polare Klebmasse mit einer Glasübergangstemperatur von  $-5^\circ\text{C}$  bedeutend schwerer aufzukonzentrieren. Die in der Klebmasse entstandenen Carbonsäuregruppen bilden Wasserstoff-Brückenbindungen aus, die die Fließviskosität dieses Systems ansteigen lassen. Diese Annahme wurde durch DMA-Messungen bestätigt. Im Fig. 3 gezeigten Frequenzsweep wurde bei konstanter Temperatur die Fließviskosität der Klebmassen ermittelt.

Nach der UV-Bestrahlung steigt die Fließviskosität von 1 deutlich an (s. Fig. 3). Dies korrespondiert wiederum mit den zuvor gemessenen Glasübergangstemperatur Werten. Die Zunahme der inneren Festigkeit durch Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen bewirkt ein deutliches Ansteigen der Fließviskosität. Die auf dem Träger generierte Klebmasse würde sich im Extruder nur bei sehr hohen Temperaturen aufkonzentrieren lassen.

Insgesamt eignet sich dieser UV-Prozess besonders gut für die Hotmelt-Technologie zur Herstellung hochviskoser und hochscherfester Acrylathafklebmassen aus niedrig-viskosen und gut im Aufkonzentrationsextruder verarbeitbaren Basisacrylatmassen.

Die selektive UV-Bestrahlung durch eine Maske wurde in den folgenden Versuchen durchgeführt. Die Anwendbarkeit dieses Prinzips sollte durch einen Farbindikator nachgewiesen werden. Es wurden folgende Acrylathafklebmassen durch radikalische Polymerisationen hergestellt (Tab. 4):

Tabelle 4

Beispiel	t-BuA [%]	2-EHA [%]	MA [%]	n-BuA [%]
4	9	81	10	0
5	5	75	20	0

t-BuA = tert.-Butylacrylat

MA = Methylacrylat

2-EHA = 2-Ethylhexylacrylat

n-BuA = n-Butylacrylat

Die Polymerisationen wurden analog zu den Proben 1 und 2 konventionell in einem 2 L Glasreaktor, mit Aceton als Lösemittel, mit AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] als Initiator und mit Isopropanol als Regler durchgeführt. Das erreichte Molekulargewicht lag bei den Beispielen 4 und 5 bei etwa 1.000.000.

Anschließend wurden die Beispiele 4 und 5 mit 8 Mol-% Triarylsulfonium-hexafluorophosphat (Cyracure UVI-6990® [UNION CARBIDE]) und mit 0,5% unterschiedlicher Farbindikatoren (Methylrot, Methylenblau) vermischt, auf einen PET-Folienträger ausgestrichen und durch verschiedene Masken mit UV-Licht bestrahlt. Als UV-Quelle diente ein Xenon-Chlorid-Strahler (VIB 308 Bulb [FUSION]). Es konnte festgestellt werden, daß durch die selektive Bestrahlung die Säure an gezielten Stellen erzeugt wird und der Farbindikator durch den veränderten pH-Wert umschlägt.

Zur Bestätigung der Durchführbarkeit wurden folgende Klebmassen im Labormaßstab hergestellt (Tab. 5):

Tabelle 5

Beispiel	t-BuA [%]	2-EHA [%]	MA [%]	AS [%]
6	5	87	6	2
7	10	82	6	2
8	15	77	6	2

t-BuA = tert.-Butylacrylat

MA = Methylacrylat

2-EHA = 2-Ethylhexylacrylat

AS = Acrylsäure

Die Polymerisationen wurden konventionell in einem 2 L Glasreaktor, mit Aceton als Lösemittel, mit AIBN [2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)] als Initiator und mit Isopropanol als Regler durchgeführt. Das erreichte Molekulargewicht lag bei den Beispielen 6–8 bei etwa 1.000.000. Nach der Polymerisation wurden diese Klebmassen mit 20 Mol-% Triarylsulfoniumhexafluorophosphat (Cyracure UVI-6990® [UNION CARBIDE]) abgemischt und auf einem Polyesterträger aufgetragen. Die Haftklebmasse wurde mit einer dünnen, transparenten und silikonisierten Polyesterfolie von oben abgedeckt und eine der oben dargestellten Masken A, B oder C mit unterschiedlichem Durchlaß und unterschiedlicher Strukturierung aufgelegt.

Die Bestrahlung erfolgte in mehreren Zyklen mit UV-Licht (308 nm Wellenlänge). Nach der Temperierung (120°C) zur Aktivierung der Entschützungsreaktion wurden die Muster durch Elektronenbestrahlung gehärtet und die von oben UV-bestrahlte Seite klebtechnisch ausgeprüft. Zum Vergleich sind die UV-unbestrahlten Referenzen 6–8 ebenfalls ausgewertet worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt:

Tabelle 6

Beispiel <sup>a</sup>	SSZ 10 N, RT [min] (Test A3)	Rolling ball [mm] (Test D)	KK-Stahl [N/cm] (Test E)
6	2150	140	4.8
7	3220	170	4.6
8	5100	220	4.1
6A	>10000	150	4.6
6B	>10000	155	4.6
6C	>10000	170	4.4
7C	>10000	180	4.4
8C	>10000	240	4.0

<sup>a</sup>Alle Muster wurden mit 30 kGy Elektronenstrahlung vernetzt.

SSZ: Scherstandzeiten

KK: Klebkraft

Bei Raumtemperatur und einem Kilogramm Schergewicht als Meßbedingungen erhielt man für die Referenzmassen 6–8 Meßwerte für die Scherstandzeiten in einem Bereich zwischen 2.150 und 5.100 Minuten. Die Klebmasse 8 besitzt die höchste Glasübergangstemperatur und ist demnach am kohäsivsten. Werden diese Muster nun selektiv bestrahlt, so werden harte und Polyacrylsäure-haltige Segmente erzeugt, die die Kohäsion der Haftklebmasse steigern. Affe UV-behandelten Muster hielten länger als 10.000 Minuten im Schertest. Vergleicht man die gemessenen Klebkräfte, so sind die Unterschiede relativ gering. Je nach Glasübergangstemperatur und Anteil tert.-Butylacrylat in der Haftklebmasse sinkt die Klebkraft nur äußerst geringfügig. Die hohen Klebkräfte lassen sich durch die Oberflächentopographie erklären. Die harten Segmente besitzen eine geringere Schichtdicke, so daß eine Art "Saugknopf"-Effekt auftritt, durch den die Klebkräfte im Vergleich zur UV-unbestrahlten Klebmasse auf nahezu gleichem Niveau verbleiben. Gleiches gilt für den Tack der strukturierten Klebmasse. Die Referenzmassen 6–8 besitzen durch den variierenden Anteil tert.-Butylacrylat eine unterschiedliche Härte und somit auch eine unterschiedliche Anlaßklebrigkeit (Tack). In der Rolling-Ball-Messung zeigte sich, daß Referenzmasse 8 mit dem höchsten Anteil tert.-Butylacrylat mit 220 mm den geringsten Tack besitzt. Vergleicht man nun mit den bestrahlten Mustern 6C, 7C und 8C, so stellt man fest, daß sich der Tack trotz der höheren Scherfestigkeit kaum verändert. Dies korreliert wiederum mit dem "Saugknopf-Effekt". Mit den Beispielen 6A, 6B und 6C wurde der Einfluß der Siebmaske und damit der in der Haftklebmasse erzeugten Struktur untersucht. Die Masken sind nach UV-Licht-Durchlaß sortiert. Bei 33 % Durchlaß werden zu 33% harte Polyacrylsäure-haltige Segmente in der Haftklebmasse erzeugt – bei 60% Durchlaß 60% harte Segmente. Vergleicht man den Tack dieser drei Massen, so sieht man einen entsprechenden Trend. Je größer der Durchlaß, desto geringer werden der Tack und die Klebkraft auf Stahl. Insgesamt sind die Effekte – im Vergleich zur Referenzmasse 6 – aber sehr gering. Nachdem gezeigt wurde, daß durch die selektive UV-Bestrahlung sich die Scherfestigkeit von tert.-Butylacrylat-haltigen Klebmassen steigen läßt, ohne daß sich die Klebkraft oder der Tack wesentlich verschlechtern, wurde in den folgenden Beispielen der umgekehrte Weg beschritten. Nach der UV-Bestrahlung wurden die Muster gezielt mit Elektronenstrahlen untervernetzt (Verringerung der Dosis von 30 auf 18 kGy), so daß die Scherfestigkeit auf dem Niveau der mit 30 kGy optimal vernetzten Referenzmassen lag. Die Massen 6C", 7C" und 8C" wurden durch eine Maske mit 60% Durchlaß bestrahlt (Tab. 7).

Tabelle 7

Beispiel <sup>a</sup>	SSZ 10 N, RT [min] (Test A3)	Rolling ball [mm] (Test D)	KK-Stahl [N/cm] (Test E)
6C''	2530	90	6.0
7C''	3380	110	5.6
8C''	4890	150	5.3

<sup>a</sup>Alle Muster wurden mit 18 kGy ESH vernetzt.

SSZ: Scherstandzeiten

KK: Klebkraft

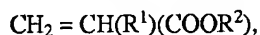
Der Vergleich der Klebmassen 6C'', 7C'' und 8C'' mit den Referenzen 6, 7 und 8 zeigt, daß sich die Scherfestigkeiten durch die unterschiedliche Härtung mit Elektronenstrahlen und UV-Licht nicht sehr verändert haben. Ein deutlicher Effekt läßt sich aber in den Klebkraft- und Tack-Messungen erkennen. Bei unveränderter Scherfestigkeit verbessert sich in allen drei Fällen die Klebkraft und der Tack im Vergleich zu den Referenzen.

#### Patentansprüche

1. Strukturierte Polyacrylate, erhältlich durch mittels UV-Bestrahlung hervorgerufene Vernetzung einer Polymermischung aus den folgenden Komponenten:

a) Polyacrylatcopolymere aus den folgenden Monomeren

a1) Acrylsäure und/oder Acrylsäureester der folgenden Formel



wobei  $\text{R}^1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}^2$  eine Alkylkette mit 1–20 C-Atomen ist, zu 70–99 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a),

a2) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, zu 0–15 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a),

a3) tert.-Butylacrylat, und zu 1–15 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a), und

b) einem Photokationenerzeuger

zu 0,01–25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Polymermischung,

wobei die Strukturierung der Polyacrylate darin besteht, daß in den Polyacrylaten Bereiche hoher Vernetzung neben Bereichen geringer Vernetzung und/oder unvernetzten Bereichen vorliegen.

2. Strukturierte Polyacrylate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (a1) zu 85–89 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a), und/oder Komponente (a2) zu 4–6 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a), und/oder Komponente (a3) zu 7–9 Gew.-%, bezogen auf Komponente (a), vorliegen.

3. Polyacrylate nach einem der oberen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymermischung c) bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Polymermischung, eines bi- oder multifunktionellen Vernetzers zugesetzt wird.

4. Verfahren zur Herstellung von strukturierten Polyacrylaten durch strukturierte Vernetzung von Polyacrylatmischungen nach einem der oberen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Basispolymere Mischung derart mit ultravioletem Licht bestrahlt wird, daß nur bestimmte Bereiche der Polymermischung der UV-Strahlung ausgesetzt sind.

5. Verfahren zur Herstellung von strukturierten Polyacrylaten durch strukturierte Vernetzung von Polyacrylatmischungen nach einem der oberen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Basispolymere Mischung durch eine Lochmaske derart mit ultravioletem Licht bestrahlt wird, daß nur bestimmte Bereiche der Polymermischung der UV-Strahlung ausgesetzt sind.

6. Verfahren zur Herstellung von strukturierten Polyacrylaten durch strukturierte Vernetzung von Polyacrylatmischungen nach einem der oberen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Basispolymere Mischung durch eine Folie, welche in der Fläche Bereiche unterschiedlicher UV-Licht-Durchlässigkeit aufweist, derart mit ultravioletem Licht bestrahlt wird, daß bestimmte Bereiche der Polymermischung unterschiedlichen Intensitäten der UV-Strahlung ausgesetzt sind.

7. Verwendung des Polyacrylates nach einem der oberen Ansprüche als Haftklebmasse.

8. Verwendung des Polyacrylates nach einem der oberen Ansprüche als Haftklebmasse für ein Klebeband, wobei die Acrylathaftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einer Trägerfolie vorliegt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

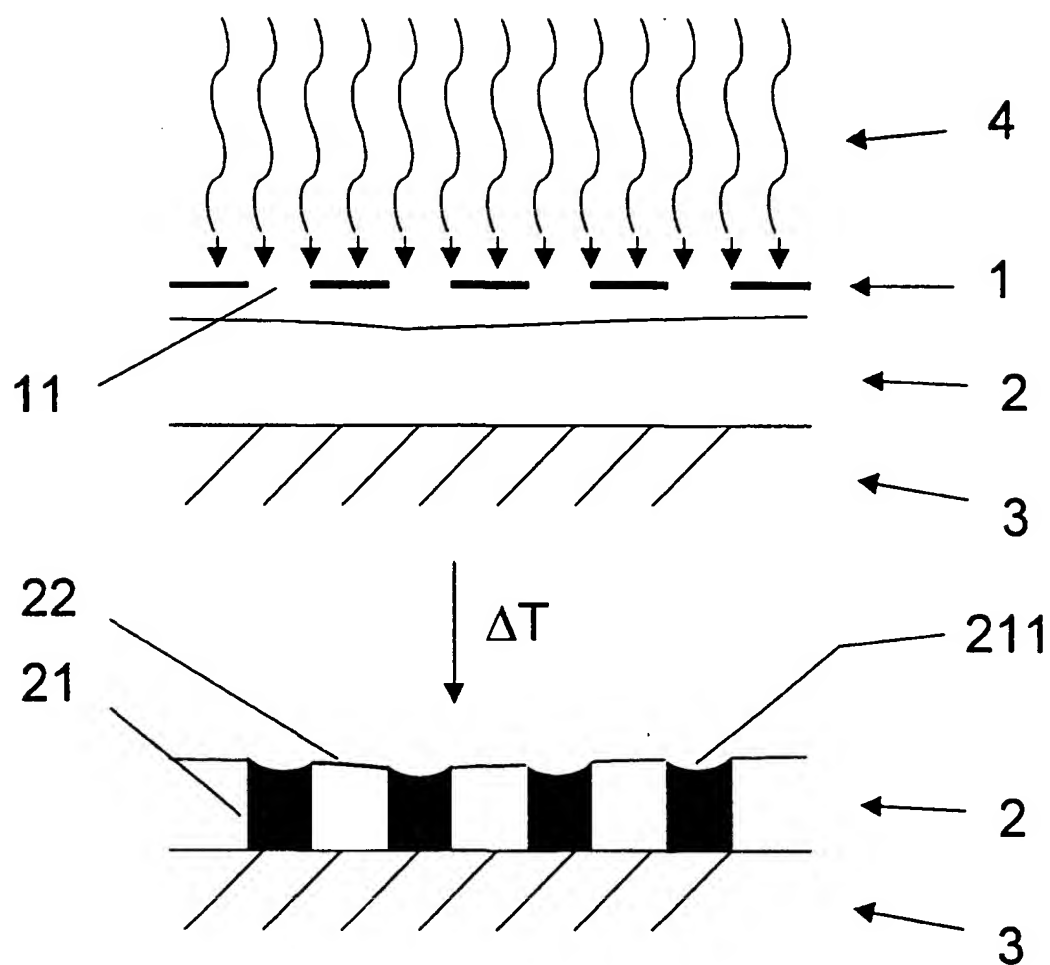


Fig. 1

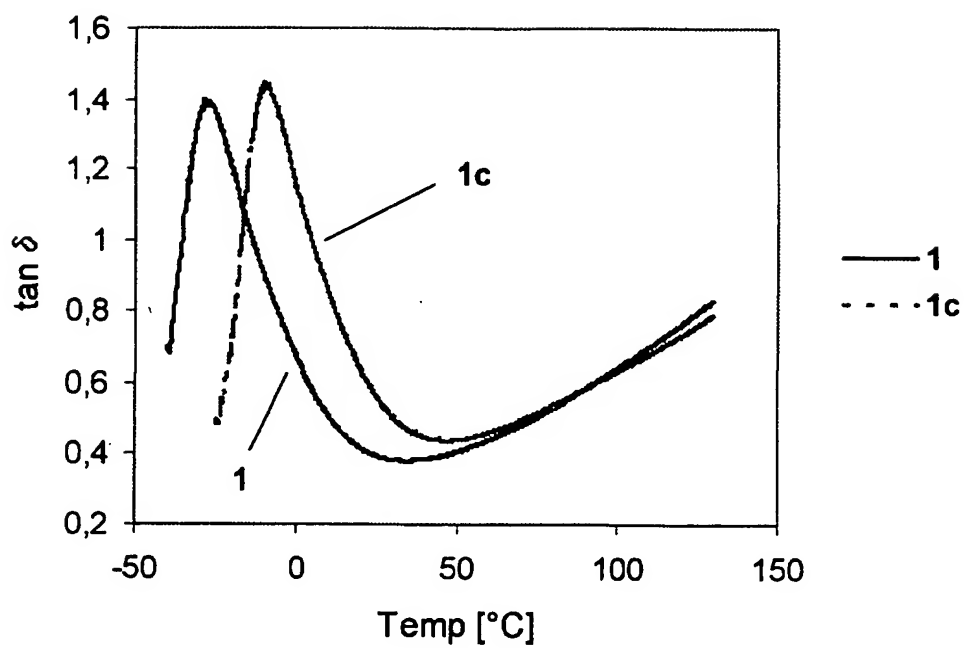


Fig. 2

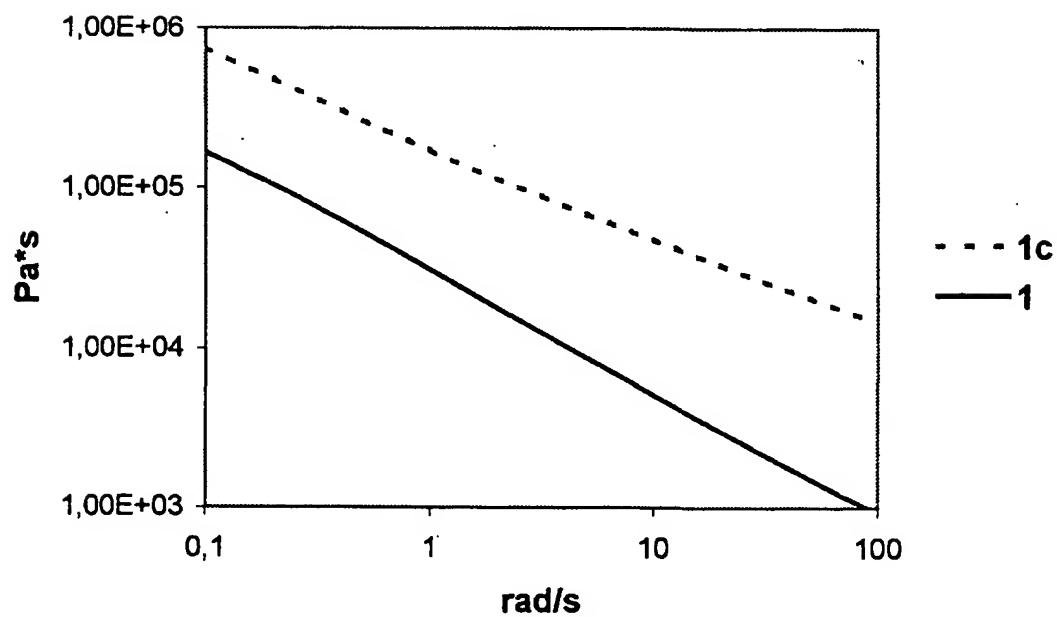


Fig. 3